CHAPITRE II

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

II. 1. PREMIER PRINCIPE :

Soit un système thermodynamique fermé, évoluant d'un état initial A à un état final B par deux chemins différents (1) et (2), échange avec le milieu extérieur du travail et de la chaleur. Si le système revient à l'état initial A par un troisième chemin (3), l'application du principe d'équivalence au cycle, dans tous les cas, donne :

$W_{cyc} + Q_{cyc} = 0$, avec $W_{cyc} = W_1 + W_3$ ou $= W_2 + W_3$

$Q_{cyc} = Q_1 + Q_3$ ou $= Q_2 + Q_3$

On aura : $W_1 + Q_1 = -(W_3 + Q_3)$

ou bien $W_2 + Q_2 = -(W_3 + Q_3)$, d'où $\boxed{W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2}$

On remarque que cette somme est indépendante du chemin suivi, et ne dépend que de l'état initial et l'état final, par contre le travail et la quantité de chaleur dépendent du mode de transformation adopté. Cette somme n'est que la variation du contenu énergétique interne du système en évolution ΔU qui est une fonction d'état.

II. 1. 1. EXPRESSION DIFFERENTIELLE DU PREMIER PRINCIPE :

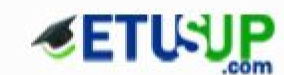
La différentielle de l'énergie interne notée dU est donc totale. Elle s'écrit pour un système fermé : $\boxed{dU = \delta W + \delta Q}$

Comme le travail (W) et la chaleur (Q) dépendent du chemin suivi, on note leurs différentielles par le symbole "δ".

- Expression des chaleurs échangées : dans le cas général, on a : $\delta Q = dU - \delta W$

- Pour une transformation **réversible** :

$\delta Q = C_v dT + l dV$; $\delta Q = C_p dT + h dP$; $\delta Q = \lambda dP + \mu dV$.



- Cas particuliers :

a) dans une transformation **isochore** : $\delta Q_V = C_V dT \Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$

b) dans une transformation **isobare** : $\delta Q_P = C_P dT \Rightarrow C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P$

C_V et C_P sont les capacités thermiques à volume et pression constants, ce sont les quantités de chaleur d'un corps lorsque sa température est élevée d'un degré.

Toutes ces relations sont valables pour les gaz, liquides et solides, dans le dernier cas, $C_V = C_P = C$ de sorte que : $\delta Q = CdT$

- Fonction enthalpie est une grandeur qui s'exprime en fonction des variables macroscopiques qui caractérisent un état d'équilibre d'un système thermodynamique. C'est une fonction d'état qui est définie par :

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP = \delta Q + VdP$$

II. 2. GAZ PARFAIT :

Le gaz parfait est un fluide qui obéit aux deux lois de Joule :

a) **1ère loi de Joule** : l'énergie interne ne dépend que de la température $[U = U(T)]$

or $dU = \delta Q + \delta W = C_V dT + l dV - P dV = C_V dT + (l - P) dV$

donc : $\frac{\partial U}{\partial P} = 0$ et $\frac{\partial U}{\partial V} = l - P = 0$

soit $l = P$, d'où $\boxed{dU = C_v dT}$

b) **2ème loi de Joule** : l'enthalpie ne dépend que de la température $[H = H(T)]$

$dH = \delta Q + VdP = C_P dT + h dP + VdP = C_P dT + (h + V) dP$

donc : $\frac{\partial H}{\partial V} = 0$ et $\frac{\partial H}{\partial P} = h + V = 0$

soit $h = -V$, d'où $\boxed{dH = C_p dT}$



- Autre définition du gaz parfait : D'après ces deux lois de Joule, on peut déduire de la relation $H = U + PV$ que le produit PV ne dépende que de la température : $PV = f(T) = RT$ (R est la constante des gaz parfaits).

- **Relation de Mayer** :

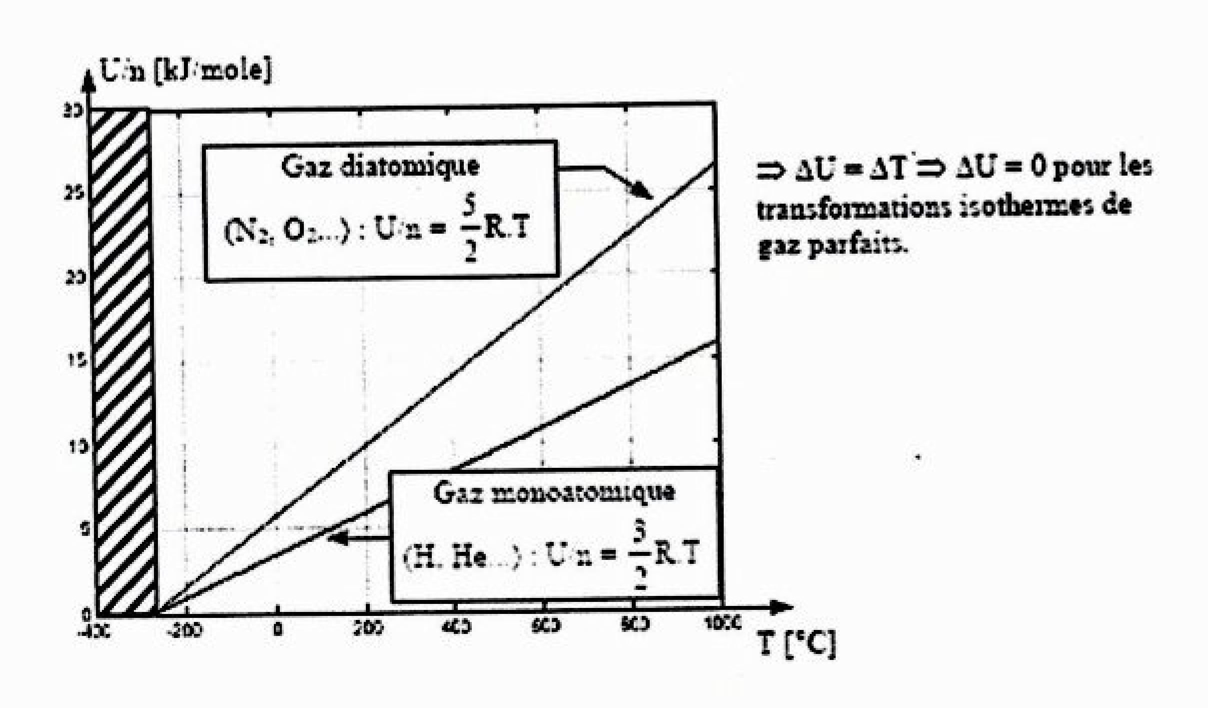
Pour une mole de gaz parfait : $\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + R \Leftrightarrow C_P = C_V + R$, d'où $C_P - C_V = R$ (R = 8,315 **J**/ mole.degré ou R = 1,987 **cal**/ mole.degré).

La différence entre la capacité calorifique à pression constante et la capacité calorifique à volume constant, pour un gaz parfait, est constante.

Pour n moles : $\boxed{C_p - C_v = nR}$

En introduisant le rapport : $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$, la relation de Mayer donne : $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$ et $C_P = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1}$

Si le gaz est monoatomique (formé d'un seul atome), γ est indépendant de la température $= \frac{5}{3}$ (C_V = 2,98 cal/ mole.degré, C_P = 4,97 cal/ mole.degré).



- Transformations particulières :

- transformation **isotherme** (loi de Mariotte) : $\boxed{PV = Cte}$:

$$U_2 - U_1 = 0 \text{ et } W = -Q = -\int_1^2 p dV = -Cte \int_1^2 \frac{dV}{V} = -Cte \, Log \frac{V_2}{V_1} = -P_1 V_1 \, Log \frac{V_2}{V_1}$$

Ce travail est négatif pour une détente ($V_1 < V_2$), il serait positif pour une compression.

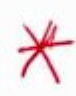
- transformation adiabatique réversible

si $\gamma = Cte$: $PV^\gamma = Cte$, ou $TV^{\gamma-1} = Cte$ ou $T^\gamma P^{\gamma-1} = Cte$

$$Q = 0 \text{ et } U_2 - U_1 = W_a = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V(T_2 - T_1)$$

- transformation **isobare** (loi de Charles) : $\boxed{\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}}$, $H_2 - H_1 = Q_P = C_P \Delta T$

- transformation **isochore** (loi de Gay-Lussac) : $\boxed{\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}}$, $U_2 - U_1 = Q = C_V \Delta T$

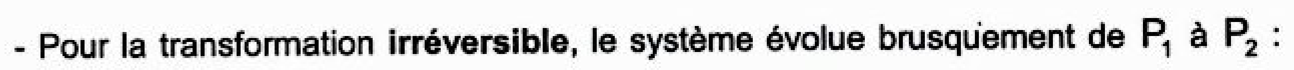


- Travail de deux transformations réversible et irréversible :

Soit une mole d'un gaz parfait, subissant deux transformations isothermes, l'une réversible et l'autre irréversible :

- Pour la transformation **réversible** :

$$W_{rév} = -\int_1^2 p dV = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT \, Log \frac{V_2}{V_1} = RT \, Log \frac{P_2}{P_1}$$



- Pour la transformation **irréversible**, le système évolue brusquement de P_1 à P_2 :

$$W_{irr} = -\int_1^2 p dV = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2 (V_2 - V_1)$$

$$\text{Or } P_1 V_1 - P_2 V_2 = RT \Rightarrow W_{irr} = -P_2 \left(\frac{RT}{P_2} - \frac{RT}{P_1} \right) = RT \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$$

Comparons les deux cas : $W_{irr} - W_{rév} = RT \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right) - RT \, Log \frac{P_2}{P_1}$



Si on pose $x = \frac{P_2}{P_1}$, alors $W_{irr} - W_{rév} = RT(x - 1 - Logx)$

Soit $f(x) = x - 1 - Logx \Rightarrow f'(x) = 1 - \frac{1}{x} > 0$ ssi $x > 1$, càd $\frac{P_2}{P_1} > 1 \Leftrightarrow P_2 > P_1$

Dans ce cas, la fonction est croissante et minorée par zéro :

lorsque $P_2 = P_1 : W_{irr} - W_{rév} \geq 0$

Conclusion : le travail reçu par le gaz lors d'une transformation irréversible est plus important que celui d'une transformation réversible :

$$\boxed{W_{irr} \geq W_{rév}}$$

